

გამხსნელების გავლენა პოლიეთერსულფონური მემბრანების მახასიათებლებზე და პოლიმერის კონფორმაციული მდგომარეობაზე დასასხმელ ხსნარში დანამატად პვპ-ს გამოყენებისას

გიორგი ბიბილეიშვილი¹, ნანა გოგესაშვილი², ელენე კაკაბაძე³, ზაზა ჯავაშვილი⁴,
თინათინ ბუთხუზი⁵

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის მემბრანული ტექნოლოგიების საინჟინრო ინსტიტუტი

¹ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერიის დოქტორი, მთავარი მეცნიერი თანამშრომელი

email: 75bibileishvili@gmail.com ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0003-7712-2436>

²ქიმიის დოქტორი, მთავარი მეცნიერი თანამშრომელი email: nanagogesashvili@gmail.com ORCID ID:

<https://orcid.org/0000-0001-5140-5815>

რეზიუმე

ნაშრომში პოლიეთერსულფონური(პეს) 5200 მიკროფილტრაციული მემბრანები მიღებული იყო ფაზური ინვერსიით. შესწავლილი იყო გამხსნელის როლი პოლიმერულ ხსნარებში მიმდინარე კონფორმაციის ცვლილებაზე, ნაწილაკის ზომებზე და მემბრანული ნიშნულების მახასიათებლებზე. დანამატად განსხვავებული რაოდენობით პოლივინილპიროლიდონის (პვპ) K30-ის შეტანისას. 15%-იან პეს -ის პეს/დმფ და პეს/დმაა კომპოზიციებში დამატებული იყო მასით 3%,5%,7% პვპ. დადგენილია, რომ უდანამატო კომპოზიციებში პვპ შეტანა იწვევს გამოლექილი მემბრანების სუფთა წყლის ნაკადის ზრდას ორივე გამხსნელიდან გამოლექილი მემბრანების შემთხვევაში, მაგრამ წარმადობის უფრო მაღალი მაჩვენებლები და ფორის ზომის მნიშვნელობებიც, აქვს დიმეთილფორმამიდიდან გამოლექილ მემბრანებს. მიღებული მემბრანებიდან უკეთესი მახასიათებლები,სუფთა წყლის ნაკადი და სტრუქტურა გააჩნია PES/DMF /7% PVP ხსნარიდან გამოლექილ P7 მემბრანას.

საკვანძო სიტყვები: პოლიეთერსულფონი, მიკროფილტრაცია, DMF, DMAc, PVP.

შესავალი

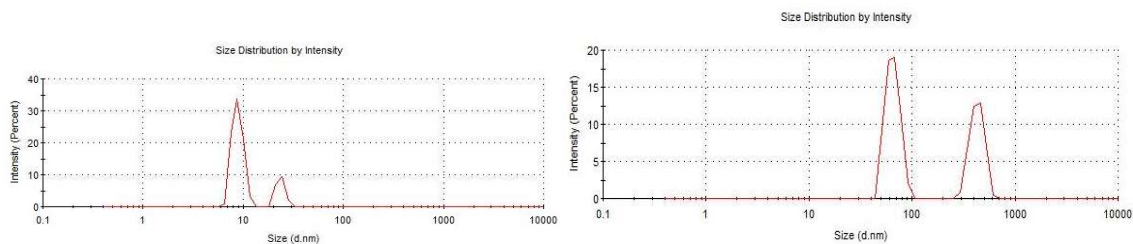
50 წელია სინთეზურმა პოლიმერებმა მნიშვნელოვანი გამოყენება ჰპოვა მემბრანულ ტექნოლოგიაში, რადგან დადგინდა, რომ პოლიმერები წარმოადგენენ უნიკალურ მასალას მემბრანების შესაქმნელად [1, 2]. ამ მიზნის რეალიზაციისათვის ინსტიტუტშივე მიმდინარეობს ინტენსიური მუშაობა სხვადასხვა პოლიმერული მასალებიდან ახალი გაუმჯობესებული ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მქონე პოლიმერული მემბრანების შექმნის მთლიანი ტექნოლოგიური სექტორის დასადგენად[3,4,5]. მემბრანების მიღება და კვლევა წარმოებს ინსტიტუტში შექმნილ ლაბორატორიულ დანადგარებზე.

ფაზური ინვერსიის პროცესის წარმართვა და ამ პროცესის რეჟიმული პარამეტრების დადგენა მემბრანების შექმნის ბოლო მნიშვნელოვანი ეტაპია. აღიშნული პროცესის დროს ერთდროულად წარმოებს აორთქლებაც და დიფუზიაც. საკოაგულაციო აბაზანაში მთლიანად ხდება გამხსნელის და ფორწარმომქმნელი დანამატის გამოდევნა და არაგამხსნელით გაჯირჯვებული მემბრანის წარმოქმნა. პოლიმერული მემბრანის დამზადებისას გამოყენებული გამხსნელის ტიპი მნიშვნელოვნად მოქმედებს მემბრანის საბოლოო თვისებებზე [6.], გავლენას ახდენს მის მორფოლოგიაზე, ფორმის სტრუქტურაზე, მახასიათებლებზე და ანტიბაქტერიულ თვისებებზე. სხვადასხვა გამხსნელი სხვადასხვაგვარად ურთიერთქმედებს პოლიმერულ ჯაჭვებთან, რაც იწვევს ფაზური ინვერსიის პროცესების განსხვავებულ მიმდინარეობას მემბრანების ფორმირებისას. რამაც შეიძლება გამოიწვიოს სხვადასხვა მორფოლოგიის მქონე მემბრანების წარმოქმნა, კანის მკრივი ფენებიდან დაწყებული თითისებური ან ღრუბლისებური ფორმის სტრუქტურებით დამთავრებული [7].

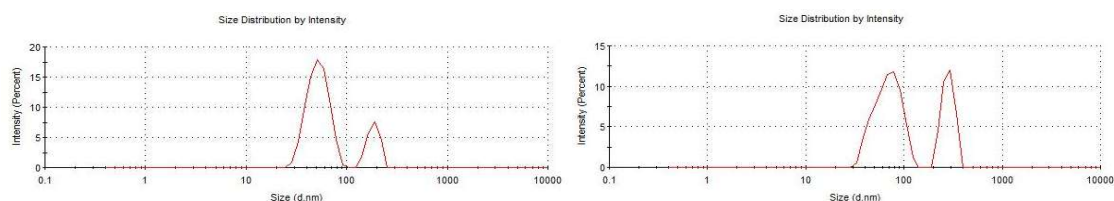
დასასხმელ პოლიმერულ ხსნარებში შესწავლილი იყო ნაწილაკების ზომების მნიშვნელობების ცვლილებები პვპ-ს კონცენტრაციის ცვლილებისას ორივე გამხსნელში. მემბრანების ზედაპირის მორფოლოგია შესწავლილია მასკანირებელი ზონდური მიკროსკოპით. დადგინდა, რომ დიმეთილფორმამიდიდან მიღებული მემბრანების წარმადობა მეტია, ვიდრე დიმეთილაცეტამიდიდან გამოლეკილი მემბრანების, ასევე უკეთესია ზედაპირის სტრუქტურა და ფორიანობა.

ექსპერიმენტი

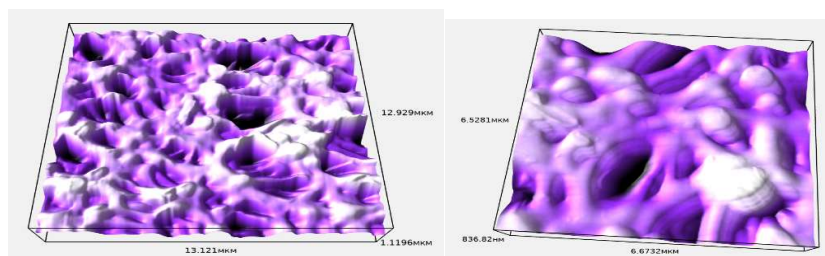
ორ 100მლ-იან კოლბაში ჩატარებული იქნა პოლიეთერსულფონის გახსნა ორ გამხსნელში დიმეთილფორმამიდში და დიმეთილაცეტამიდში, 55°C -ზე გაცხელებით 24სთ მაგნიტური სარევალათი მუდმივი მორევის პირობებში. მიღებულ იქნა პეს-ის 15%-იანი კომპოზიციები PES/ DMF და PES/ DMAc. პოლიმერის გახსნის პროცესის მონიტორინგი ხორციელდებოდა პოლარიზაციულ-ინტერფერენციული ოპტიკური მიკროსკოპით (Biolar) შემდგომში ამ ორ კომპოზიციაში ჩამატებული იყო მასით 3%, 5% და 7% პვპ. შესაბამისად მიღებული იყო PES/ DMF/3%PVP, PES/ DMAc/3%PVP, PES/ DMF/5%PVP, PES/DMAc/5%PVP, PES/DMF/7%PVP და PES/DMAc/7%PVP. მიღებულ დასასხმელ პოლიმერულ ხსნარებში შესწავლილი იყო ნაწილაკების ზომების მნიშვნელობების ცვლილებები პვპ-ს კონცენტრაციის ცვლილებისას ორივე გამხსნელში. დადგინდა, რომ უდანამატო PES/ DMF და PES/ DMAc კომპოზიციებში ნაწილაკების ზომები შესაბამისად არის 50 ნმ-მდე (სურ.1) და 120 ნმ-მდე (სურ. 3). მასით 7% პოლივინილპიროლიდონის დამატებით მიღებულ ხსნარებში კი ხდება ნაწილაკების ზომების ზრდა 700ნმ-მდე (სურ.2) და 400ნმ-მდე (სურ.4).რაც ნიშნავს იმას, რომ პვპ-ს დამატება ორივე გამხსნელში იწვევს ხსნარში პოლიმერული კონფორმაციების ცვლილებას, განაპირობებს განსხვავებას წარმოქმნილი ნაწილაკების ზომებში, უფრო მეტად ზრდის ნანაწილაკის ზომას დიმეთილფორმამიდში, რადგან პოლიეთერსულფონს დმფ-ში აქვს ტენდენცია წარმოქმნას არაორგანიზებული შემთხვევითი კონფორმაციები თავისი გრძელი ჯაჭვის მთელ სიგრძეზე. აღნიშნული ფაქტორი იწვევს პოლიეთერსულფონის გახსნას და პოლიმერის ჰომოგენური ხსნარის წარმოქმნას.



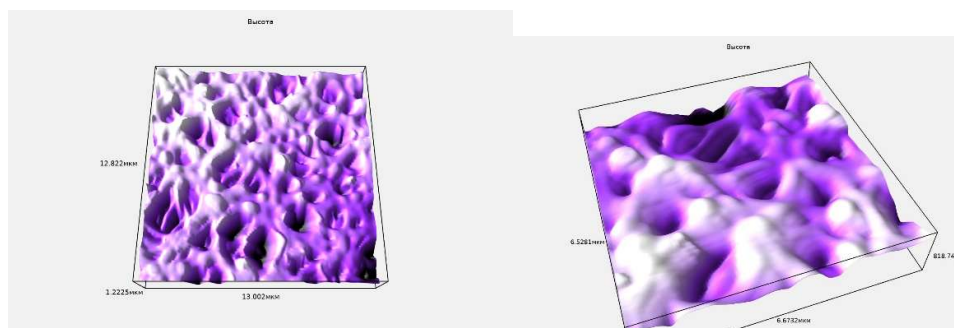
სურ.1. PES/ DMF ხსნარში სურ.2. PES/ DMf /7%PVP ხსნარში ნაწილაკების ინტესივობის მრუდები
ნაწილაკების ინტესივობის მრუდები



სურ.3. PES/ DMAc ხსნარში სურ.4. PES/ DMAc7%PVPხსნარში ხსნარში ნაწილაკების ინტესივობის
მრუდები ნაწილაკების ინტესივობის მრუდები



სურ.5 მემბრანა P3 სურ. 6 მემბრანა P6



სურ.7 მემბრანა P4 სურ.8 მემბრანა P7

მასკანირებელი ზონდური მიკროსკოპით შესწავლილი იყო მიღებული მემბრანული ნიმუშების ზედაპირის ტოპოგრაფია . დადგინდა, რომ მემბრანები, რომლებიც მომზადებული იყო დიმეთილაცეტამიდიდან (სურ.6,8) გამოირჩევიან ფაშარი სტრუქტურით, ზედაპირის

სიმქისით, მაშინ როდესაც დიმეტილფორმამიდიდან გამოლექილ მიკროფილტრაციულ მემბრანებს გააჩნიათ მკვრივი, გლუვი და მოწესრიგებული სტრუქტურა (სურ.5,7). მართალია დმფ და დმაც ორივე პოლარული გამხსნელებია, მაგრამ შესაძლებელია რომ დმფ-ში არსებული წყალბადის გავლენით პოლიმერულ ხსნარებში წარმოქმნილი წყალბადური ბმები იწვევენ განსხვავებას პოლიმერულ კონფორმაციებში და საბოლოოდ გამოლექვისას განსხვავებული სტრუქტურების მემბრანების მიღებას. ამასთანავე პვპ-ს დამატება პოლიმერულ ხსნარებში ორივე გამხსნელისთვის იწვევს ფაზური ინვერსიის შედეგად გამოლექილი მიკროფილტრაციული მემბრანების წარმადობის ზრდას და მორფოლოგიის გაუმჯობესებას. ცხრილში 1 მოცემულია მიღებული დანამატიანი და უდანამატო ხსნარებიდან გამოლექილი მემბრანების მახასიათებლები.

ცხრილი 1. 15%-ანი პოლიეთერსულფონური მემბრანების მახასიათებლები დასასხმელ ხსნარში პვპ-ს დანამატით.

პოლიმერული კომპოზიციები	პვპ, %	მემბრანები	სუფთა წყლის ნაკადი ლ/მ ² სთ	ფორის ზომა, მკმ
პეს/ დმფ	-	P1	140	0,62
პეს/დმფ/პვპ	3	P2	179	0,56
პეს/დმფ/პვპ	5	P3	298	0,46
პეს/დმფ/პვპ	7	P4	349	0,52
პეს/დმაა	-	P5	125	0,75
..პეს/ დმაა / პვპ	3	P6	191	0,81
პეს/ დმაა / პვპ	5	P7	233	0.79
პეს/ დმაა / პვპ	7	P8	242	0,9

ჩატარებულმა ექსპერიმენტულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ პოლიმერებისთვის გამხსნელების შერჩევა, რომელიც განაპირობებს განსხვავებული პოლიმერული კონფორმაციების წარმოქმნას დასასხმელ ხსნარებში, ასრულებს უმნიშვნელოვანეს როლს ფაზური ინვერსიის პროცესის წარმართვის და მემბრანების მახასიათებლების ფორმირების საკითხში. 15% პეს-ის ხსნარში დანამატად პვპ-ს განსხვავებული რაოდენობით შეტანისას დიმეტილფორმამიდში მიღებული იქნა უფრო მაღალი წარმადობის ფორიანობის და სტრუქტურის მიკროფილტრაციული მემბრანები, ვიდრე გამხსნელად დიმეტილაცეტამიდის გამოყენებისას. საუკეთესო მახასიათებლები აღმოაჩნდა მემბრანას, რომელიც მიღებული იყო PES/ DMF სისტემიდან მასით 7% პოლივინილპიროლიდონის დამატებით.

ლიტერატურა

- 1 J. JAGANGELO, R. TRUSSEL, M. WATSON: Role of Membrane Technology in Drinking Water, Reatment in the United, Desalination 113,119-127, (1997).
2. G. BIBILEISHVILI, N. GOGESASHVILI, M. KEZHERASHVILI, L. KUPARADZE, Z. JAVASHVILI: Influence of Some Factors on Characteristics of Poly-m-phenyleneisophthalamide Membranes - Preparation and Examination of Polyamide Membranes. Oxidation Communications 45(2), 300–308. (2022).
3. A. AHMAD, O. SENG, A. ABDULKARIM, S. ISMAIL: Recent development in Additives Modifications of Polyethersulfone Membrane for Flux Enhancement. Chemical Engineering Journal 223, 246-267, (2013).
4. N. GOGESASHVILI, L. KUPARADZE, L. EBANOIDZE, Z. JAVASHVILI: Obtaining of Natural Water Microfiltration Membranes Based on Polyethersulphone With PEG 300, PEG 600 and LiCl Additives._Oxidation Communication 47(3), 543–550 (2024).
- 5.G. BIBILEISHVILI, M. KEZHERASHVILI, N. GOGESASHVILI, L. KUPHARADZE, L. EBANOIDZE: Effect of the Temperature of the Non-Solvent on the Morphology of the Polymeric Membrane._European Journal of Scientific Research, 161(1), 5 – 15, (2022).
- 6.C. BARTH, M. GONCALVES, A. PIRES, J. ROEDER, B. WOLF: Asymmetric Polysulfone and Polyethersulfone Membranes: of Thermodynamic Conditions During formation on their performance. Journal Membrane Science 169(2), 287–299, (2000).
7. G. BIBILEISHVILI, M. KEZHERASHVILI, M. MAMULASHVILI: Effect of Different Solvents and Fore-Forming Agents on Morphology and Performance of Polyethersulphone Membranes. Oxidation Communication 47(3), 534–542 (2024).

The influence of solvents on the characteristics of polyethersulfone membranes and the conformational state of the polymer when using PVP as an additive in the casting solution

Giogi Bibileishvili¹, Nana Gogesashvili², Elene Kakabadze³, Zaza Javashvili⁴, Tinatin Buthkuzi⁵

Georgian Technical University, Membrane Technology Engineering Institute

Abstract

In this work, polyethersulfone (PES) 5200 microfiltration membranes were obtained by phase inversion. The role of the solvent on the conformational changes occurring in polymer solutions, particle sizes, and characteristics of membrane samples was studied when different amounts of polyvinylpyrrolidone (PVP) K30 were added as an additive. In PES/DMF and PES/DMA compositions with 15% PES, 3%, 5%, and 7% by weight of PVP were added. It has been established that the addition of PVP to the unmodified compositions leads to an increase in the pure water flux of the precipitated membranes in the case of membranes precipitated from both solvents, but membranes precipitated from dimethylformamide have higher performance indicators and pore size values. Of the obtained membranes, the P7 membrane precipitated from a PES/DMF/7%PVP solution has better characteristics, PWF and structure.

keywords: polyethersulfone, microfiltration, DMF, DMAc, PVP.